

ORGANIC MULTILAYERED ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Publication number: JP2000182776

Publication date: 2000-06-30

Inventor: SHI JIANMIN; TANG CHING W; KLUBEK KEVIN P

Applicant: EASTMAN KODAK CO

Classification:

- international: C09K11/06; H01L51/00; H01L51/30; H01L51/50;
H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06;
H01L51/00; H01L51/05; H01L51/50; H05B33/12;
H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C09K11/06;
H05B33/22; H05B33/14

- European: H01L51/50E; H01L51/00M6D; H01L51/00M6D12

Application number: JP19990348434 19991208

Priority number(s): US19980208172 19981209

Also published as:



EP1009044 (A2)

US6465115 (B2)

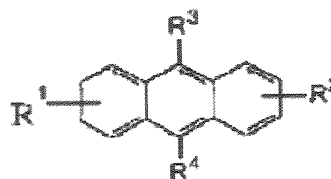
US2002028346 (A1)

EP1009044 (A3)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000182776

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic compound other than aromatic amine as a hole transport layer of an organic EL (electroluminescence) element. SOLUTION: This organic EL element contains an anode and a cathode and also contains a hole transport layer and an electron transport layer arranged so as to cooperate with the hole transport layer between the anode and the cathode. The hole transport layer contains an organic compound represented by the formula. In the formula, substituent groups R1, R2, R3, and R4 separately show hydrogen, 1-24C alkyl group, 5-20C aryl group or substituted aryl group, 5-24C hetroaryl group or substituted hetroaryl group, fluorine, chlorine, bromine, or a cyano group.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-182776

(P2000-182776A)

(43)公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(51)Int.Cl. ⁷	分類部号	F I	テコード ^(参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D
33/14		33/14	A
// C 0 9 K 11/06	6 1 0	C 0 9 K 11/06	6 1 0

特許請求 未請求 請求項の数11 O L (全 22 頁)

(21)出願番号	特願平11-348434	(71)出願人	59000946 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国、ニューヨーク14850、ロ チェスター、ステイト ストリート343
(22)出願日	平成11年1月8日(1999.12.8)	(72)発明者	デヤンミン シ アメリカ合衆国、ニューヨーク 14850、 ウェプスター、オロウス ポイント 34
(31)優先権主張番号	0 9 / 2 0 8 1 7 2	(72)発明者	デン グアリウ、タン アメリカ合衆国、ニューヨーク 14825、 ロチェスター、パーク レーン 176
(32)優先日	平成10年1月9日(1998.12.9)	(74)代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外5名)
(33)優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機系多層型エレクトロルミネセンス素子

(57)【要約】

【課題】 有機系E L素子の正孔輸送層として芳香族アミン類以外の有機化合物を提供すること。

【解決手段】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化1】

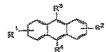
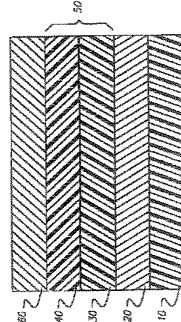
(上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

図1

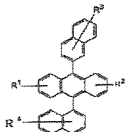


(3) 000-182776 (P2000-182776A)

(上式中、置換基R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

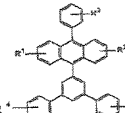
【請求項8】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化8】

(上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

【請求項9】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化9】

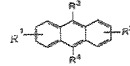
(上式中、置換基R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

【請求項10】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係に

【特許請求の範囲】

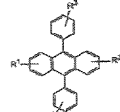
【請求項1】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化1】

(上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

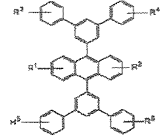
【請求項2】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化2】

(上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

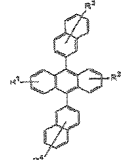
【請求項3】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化3】

(上式中、置換基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

【請求項4】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化4】

(上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

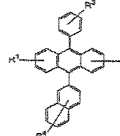
【請求項5】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化5】

(4) 000-182776 (P2000-182776A)

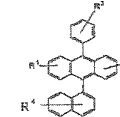
あるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化10】

(上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

【請求項11】 アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【化11】

(上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機系エレクトロルミネセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機系エレクトロルミネセンス素子は、光電子素子の一種であって当該素子に流れる電流に応答して発光するものである(略して、エレクトロルミネセンスの一般的略号であるE Lを代用する場合がある

る)。また、電流-電圧挙動が非線形である、すなわちE L素子を流れる電流がE L素子に印加される電圧の極性に依存する有機系E L素子を記述するために、用語「有機系発光ダイオード」又は「OLED」も一般に用いられている。本発明の態様では、用語「E L」及び「E L素子」にはOLEDとして記述される素子が含まれるものとする。

【0003】 一般に、有機系E L素子は、アノードとカソードの間に有機系発光媒体が挟み込まれた層状構造を有している。通常、有機系発光媒体とは、非晶質又は結晶性の薄膜形態にある発光性有機材料又はその混合物をさす。初期の有機系E L素子の代表例が、Gurneeらの米国特許第3, 172, 862号(1965年3月9日発行)、Gurneeの米国特許第3, 173, 050号(1965年3月9日発行)、Dresnerの「Double Injection Electroluminescence in Anthracene」(RCA Review, Vol. 30, pp. 322-334, 1969)、及びDresnerの米国特許第3, 710, 167号(1973年1月9日発行)に記載されている。これらの従来技術における有機系発光媒体は、共役系有機ホスト物質と結合ベンゼン環を有する共役系有機活性剤とで形成されたものである。有機ホスト物質の例として、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペンゾピレン、クリサン、ヒセン、カルバゾール、フルオレン、ビフェニル、テルフェニル、タラテルフェニル、トリフェニルメタン、ジハロロビフェニル、トランススチレン及び1, 4-ジフェニルブタジエンが提案されている。活性化剤の例としてはアントラセン、テトラセン及びベンゼンが挙げられている。有機系発光媒体は、1 μm以下は非常に薄い層として存在するものであった。E L素子は発光するに要する電圧は二百ボルト程度と高かったため、これらのE L素子の発光効率はむしろ低いものであった。

【0004】 譲受人共通の米国特許第4, 356, 429号において、Tangは、二層型E L素子構造を開示することによって有機系E L素子の技術をさらに進展させた。この二層型構造の有機系発光媒体は、非常に薄い二枚の有機薄膜(厚さの合計は1, 0 μm未満である)をアノードとカソードの間に挟み込んだ構成を有する。アノードに隣接した層(正孔輸送層と称する)は、E L素子において主として正孔のみを輸送するように具体的に選ばれた。同様に、カソードに隣接した層は、E L素子において主として電子のみを輸送するように具体的に選ばれた。正孔輸送層と電子輸送層の間の界面又は接合部を電子-正孔再結合帯域と称し、ここで電子と正孔が再結合することにより電極からの妨害を抑制力増したエレクトロルミネセンスが得られる。この再結合帯域は、界面領域を越えて正孔輸送層もしくは電子輸送層又はこれらの双方の一部を包含するように拡張することもある。極薄の有機系発光媒体は電気抵抗が低くなるため、E L

素子への印加電圧が一定である場合には電流密度を高くすることができる。E.L.効率はE.L.素子を流れる電流密度に直接比例するため、このような薄型二層構造の有機系発光媒体により、初期のE.L.素子とは対照的に2〜3ボルト程度の低電圧でE.L.素子を動作させることが可能である。このように、二層型有機系E.L.素子は、単位電圧入力量当たりのE.L.出力の点で高い発光効率を達成しており、したがってフラットパネルディスプレイや照明のような用途に有用である。

【0005】譲受人共進のTangの米国特許第4,356,429号に、銅アタロシアンのようなポリフィリン系化合物を含む厚さ1000Åの正孔輸送層とポリ(スチレン)中にテトラフェニルブタジエンを含む厚さ1000Åの電子輸送層とを有する有機系発光媒体で構成されたE.L.素子が記載されている。アノードは薄型化インジウム錳酸化物(ITO)ガラスで形成され、そしてカソードは銀層としての。このE.L.素子は、30〜40mA/cm²の範囲内の平均電流密度において20ボルトのバイアスをかけた場合に青光を発した。この素子の輝度は5cd/m²であった。

【0006】二層型有機系E.L.素子のさらなる改良が、譲受人共進のVan Slykeらの米国特許第4,539,507号に記載されている。Van Slykeらは、正孔輸送層に含まれるTangのポリフィリン系化合物に代えてアミン系化合物を使用することにより、E.L.発光効率の顕著的な向上を實現した。当該E.L.素子は、正孔輸送層として1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンのような芳香族第三アミンを用い、また電子輸送層として4,4'-ビス(5,7-ジ-*m*-ペンチル-2-ペンゾキサリル)ースチレンを用いることにより、約20ボルトのバイアス時に、単位注入電荷量当たりフォトン約1.2%の量子効率で青緑光を発することができた。

【0007】以来、有機系E.L.素子の正孔輸送層のための材料として芳香族アミンを使用することは、E.L.素子性能の向上について各種アミンの有用性が多くの従来技術に開示されているように一般に認識されている。正孔輸送材料パラメータの改良には、正孔輸送移動度の増加、構造のさらなる非晶質化、ガラス転移温度の上昇、そして電気化学的安定性の向上が含まれる。これらの改良型アミンには有機系E.L.素子の改良点として、発光効率の向上、動作寿命及び保存寿命の延長、そして熱的許容度の増大が挙げられる。例えば、譲受人共進のVan Slykeらの米国特許第5,061,569号に、改良型アリールアミン系正孔輸送材料が記載されている。譲受人共進のShiらの米国特許第5,554,450号には、高温型E.L.素子用に設計されたガラス転移温度が165℃程度と高い二層の芳香族アミンが記載されている。Shirotalの米国特許第5,374,489号には、安定な非晶質ガラスを形成して優れた正孔輸送材料

として機能する新規な σ -共役系スターバスト分子の4,4',4"-トリートリス(3-メチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)が記載されている。

【0008】

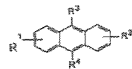
【発明が解決しようとする課題】芳香族アミン類の正孔輸送特性が周知であるとの前提に立てば、有機系E.L.素子の正孔輸送層に芳香族アミン類以外の有機化合物を使用することは一般的ではない。しかしながら、二層型E.L.素子の正孔輸送層として芳香族アミン類を使用することには大きな欠点がある。すなわち、一般にアミン類は強い電子供与体であるため、電子輸送層に用いられる発光材料と相互作用して、発光消光中心を形成せしめ、ひいてはE.L.発光効率を低下させることになる場合がある。本発明の目的は、有機系E.L.素子の正孔輸送層として芳香族アミン類以外の有機化合物であってE.L.性能の向上をもたらすものを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、アノードとカソードを含み、さらにそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共働関係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式Iの有機化合物を含むことを特徴とするものにおいて達成される。

【0010】

【化12】



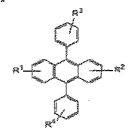
I

【0011】上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素、炭素原子数1〜24のアルキル基、炭素原子数5〜20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5〜24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。正孔輸送層材料の代表例として以下のa〜cが挙げられる。

a) 式Iのアントラセン誘導体

【0012】

【化13】



II

【0013】上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴

体50を形成する。アノード20は正孔輸送層に隣接しており、そしてカソード60は電子輸送層に隣接している。基板は層10である。本図は例示を目的としたものにすぎず、また個々の層の厚さは実際の層さに応じた一定の割合で増減したものでない。

【0021】図2は、本発明の有機系E.L.素子の構造を示すものである。これは改良型二層構造である。E.L.媒体は、正孔輸送層と電子輸送層の間に発光層を含む。この発光層がエレクトロミネセンスが生じる層である。このように、層30が正孔輸送層であり、層40が発光層であり、層50が電子輸送層であり、そしてこれらを含めて有機E.L.媒体60を形成する。層20はアノードであり、そして層70はカソードである。基板は層10である。本図は例示を目的としたものにすぎず、また個々の層の厚さは実際の層さに応じた一定の割合で増減したものでない。

【0022】図3は、図1に示した二層構造を有する有機系E.L.素子のエネルギー準位の概略図を示すものである。当該有機系E.L.媒体は、特徴的な低イオン化ポテンシャルエネルギーを有する正孔輸送層と、相対的に高いイオン化ポテンシャルエネルギーを有する電子輸送層とにより表される。分子固体のイオン化ポテンシャルエネルギー又はイオン化ポテンシャル(IP)は、当該固体の最高被占軌道(HOMO)レベルと真空レベルとの間のエネルギー差と定義される。真空レベルは、通常、分子固体のエネルギー準位を測定する基準レベルと称される。HOMOは、電子が充填された最高エネルギー準位であり、その中で正孔が自由に移動する。同様に、最低空軌道(LUMO)は、電子のない最低エネルギー準位であり、その中では自由電子が自由に移動する。HOMOとLUMOの間のエネルギー差がバンドギャップであり、その内部では利用可能な分子軌道状態はない。IP値は、分子固体から電子を1個取り去るのに必要な最小エネルギーの測定値であり、文献等に十分に説明がある光電子分光法で実験的に容易に求めることができる。

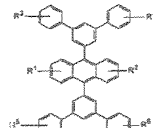
【0023】図1に示した二層構造は、電子-正孔再結合を正孔輸送層と電子輸送層との間の界面に制限するように設計される。この制限は、界面に電子注入障壁もしくは正孔注入障壁又はこれらの両方を確立することによって実現する。正孔注入障壁について説明すると、それは、図3に記号で示したように、正孔輸送層と電子輸送層のHOMOレベル間の差である。ゆえに大きい(>0.5eV)場合、正孔輸送層の内部を界面に向けて移動する正孔は、ポテンシャルエネルギー障壁を越えることができないため、当該界面の正孔輸送層側に捕捉される。同様に、電子注入障壁はLUMOレベル間の差であり、この電子注入障壁が大きいと電子が界面の電子輸送層側に局在化する。正孔輸送材料と電子輸送材料を適切に選択することによりこれらの電荷が局在化すると結果、電子-正孔対が界面で再結合して当該界面に特有のエ

は、各々独立に、水素、炭素原子数1〜24のアルキル基、炭素原子数5〜20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5〜24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。

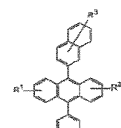
b) 式III, IV, Vのアントラセン誘導体

【0014】

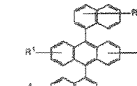
【化14】



III;



IV; 又は



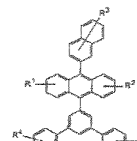
V

【0015】上式中、置換基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素、炭素原子数1〜24のアルキル基、炭素原子数5〜20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5〜24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。

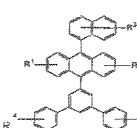
c) 式VI, VII, VIII, IX, X, XIのアントラセン誘導体

【0016】

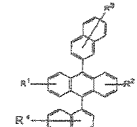
【化15】



VI;



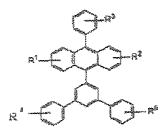
VII;



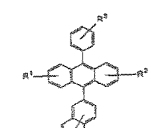
VIII;

【0017】

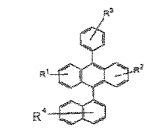
【化16】



IX;



X; 又は



XI

【0018】上式中、置換基R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素、炭素原子数1〜24のアルキル基、炭素原子数5〜20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5〜24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。

【0019】当該正孔輸送層に用いられる芳香族炭化水素又は融合芳香族炭化水素は、アルキル基部分又はアリール基部分を含む必要がないという特徴を有する。本発明により高い、本発明による正孔輸送層は、電子輸送層もしくは発光層又は発光層としても機能する電子輸送層と共に効果的に働き、効率の高いエレクトロミネセンス素子を提供する。

【0020】

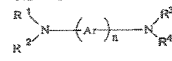
【発明の実施の形態】図1は、本発明の有機E.L.素子の構成に採用される基本構造を示すものである。この二層型構造は有機正孔輸送層30と有機電子輸送層40とを含んで成る。当該電子輸送層は、エレクトロミネセンスが生じる発光層でもある。両者を含めて有機E.L.媒

クトロミネセンスを生じることとなる。

【0024】E.L.素子に常用されている正孔輸送材料はアリールアミン類である場合がほとんどであるが、これはその正孔の移動性が通常の有機材料に認められる最高レベルにあるからである。有機系E.L.素子のような電流駆動型素子の場合、素子の動作に必要な電圧が下がるので、移動性の高い材料が望まれる。アリールアミン類はまた、有機材料の中では最低レベルのイオン化ポテンシャルを有することも知られている。このため、二層型E.L.素子において正孔輸送層と電子輸送層との間に正孔注入障壁を生じしめる場合にアリールアミン類は適切なものとなる。正孔輸送層として各種アリールアミン類を使用することにより高効率E.L.素子が製作されている。有機系E.L.素子において特に有用であることが知られているアリールアミン類は下式VIIで表される。

【0025】

【化17】

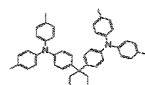


VII

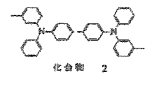
【0026】上式中、Arはアリーレン基、好ましくはフェニレン部分であり、nは1〜4の整数であり、そしてR¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に置換されたアリール基である。これらのアリールアミン類はE.L.素子の正孔輸送材料として特に有用である。

【0027】

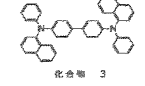
【化18】



化合物 1



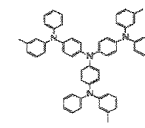
化合物 2



化合物 3

【0028】

【化19】



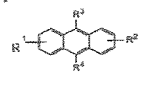
化合物 4

【0029】アリールアミン類はE.L.素子の正孔輸送材料として有用であるが、いくつかの欠点もある。第一に、有機材料の一種として、アリールアミン類は比較的強い電子供与体である。すなわち、酸化されやすく、したがって周囲環境下では不安定であることを意味する。第二に、E.L.素子の電子輸送層に隣接した正孔輸送層として使用した場合、アリールアミン類は電子輸送層と相互作用して非発光性中心を生じしめ、エレクトロミネセンスの低減をもたらす可能性がある。第三に、アリールアミン類のイオン化ポテンシャルが低いため、アリールアミンの正孔輸送層と電子輸送層との間に形成された正孔注入障壁が正孔をアリールアミン内に局在化しめ、同様にエレクトロミネセンスの低減をもたらすことである。このような理由から、新規正孔輸送材料はE.L.素子性能を一層と改良するのに有用である。

【0030】本発明における新規正孔輸送材料は、20個以上の炭素原子を含む分子構造を有する芳香族炭化水素又は融合芳香族炭化水素を含む。当該正孔輸送層は下式Iの有機化合物を含む。

【0031】

【化20】



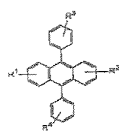
I

【0032】上式中、置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素、炭素原子数1〜24のアルキル基、炭素原子数5〜20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5〜24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。正孔輸送層材料の代表例として以下のものが挙げられる。

a) 式Iのアントラセン誘導体

【0033】

【化21】



II

【0034】上式中、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。下記の分子構造は、上記一般式Iで表されたアントラセン誘導体の具体例を構成するものである。これらの化合物はE.L.素子における正孔輸送材料として特に有用である。

【0035】

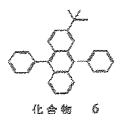
【化22】



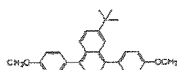
化合物 5

【0036】

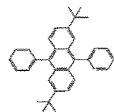
【化23】



化合物 6



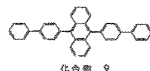
化合物 7



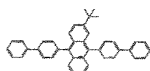
化合物 8

【0037】

【化24】



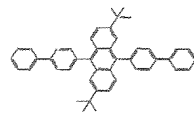
化合物 9



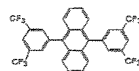
化合物 10

【0038】

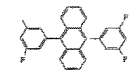
【化25】



化合物 11



化合物 12

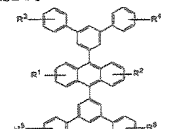


化合物 13

【0039】b) 式III、IV、Vのアントラセン誘導体

【0040】

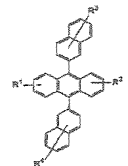
【化26】



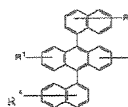
III

【0041】

【化27】



IV

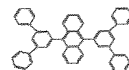


V

【0042】上式中、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5～24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。下記の分子構造は、上記一般式III、IV、Vで表されたアントラセン誘導体の具体例を構成するものである。これらの化合物はE.L.素子における正孔輸送材料として特に有用である。

【0043】

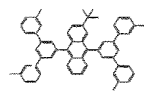
【化28】



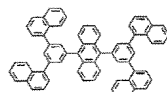
化合物 14

【0044】

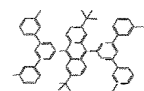
【化29】



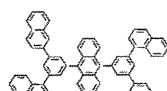
化合物 15



化合物 21



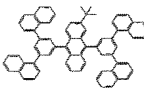
化合物 16



化合物 22

【0045】

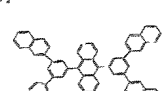
【化30】



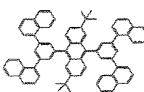
化合物 17

【0048】

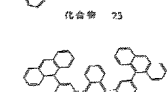
【化33】



化合物 23



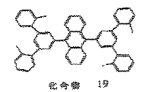
化合物 18



化合物 24

【0046】

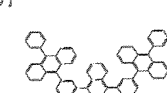
【化31】



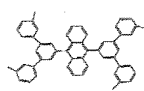
化合物 19

【0049】

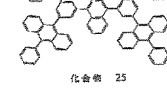
【化34】



化合物 25



化合物 20



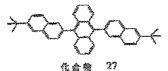
化合物 26

【0047】

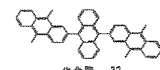
【化32】

【0050】

【化35】



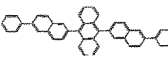
化合物 27



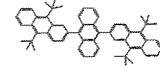
化合物 32

【0051】

【化36】



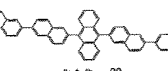
化合物 28



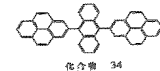
化合物 33

【0052】

【化37】



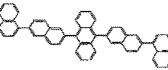
化合物 29



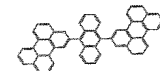
化合物 34

【0053】

【化38】



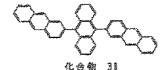
化合物 30



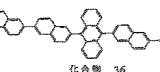
化合物 35

【0054】

【化39】



化合物 31



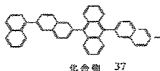
化合物 36

【0055】

【化40】



化合物 37



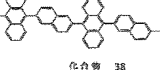
化合物 38

【0056】

【化41】



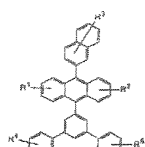
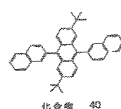
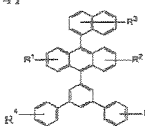
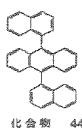
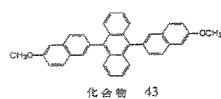
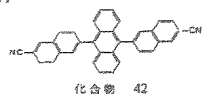
化合物 39



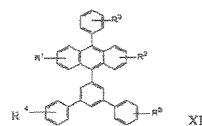
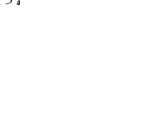
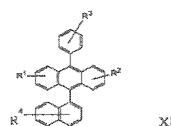
化合物 40

【0056】

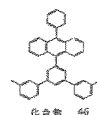
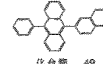
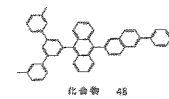
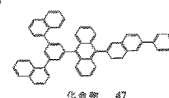
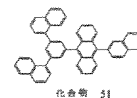
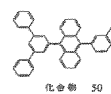
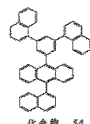
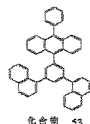
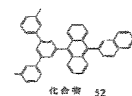
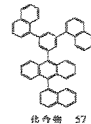
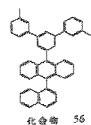
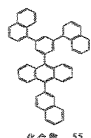
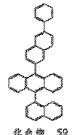
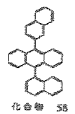
【化41】

【0060】
【化44】【0057】
【化42】

【0058】c) 式VI, VII, VIII, IX, X, XIのアントラセン誘導体
【0059】
【化43】

【0061】
【化45】【0062】
【化46】

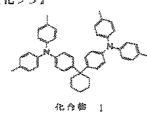
【0063】上式中、置換基R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素、炭素原子数1〜24のアルキル基、炭素原子数5〜20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5〜24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアノ基を表す。下記分子構造は、上記一般式VI, VII, VIII, IX, X, XIで表されたアントラセン誘導体の具体例を構成するものである。これらの化合物はE.L.素子における正孔輸送材料として特に有用である。
【0064】
【化47】

【0065】
【化48】【0066】
【化49】【0067】
【化50】【0068】
【化51】【0069】
【化52】

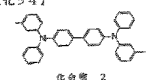
【0070】これらの芳香族炭化水素系正孔輸送材料の一部のイオン化ポテンシャルを測定し、その値をアリールアミン系正孔輸送材料の場合と比較して以下に示す。一般に芳香族炭化水素系正孔輸送材料はアリールアミン系よりも高いイオン化ポテンシャルを有することに留意

されたい。

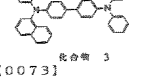
アリールアミン類又は芳香族炭化水素類

【0071】
【化53】

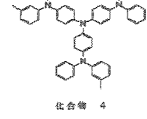
5.2

【0072】
【化54】

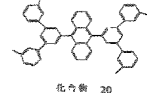
5.3

【0073】
【化55】

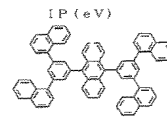
5.4

【0074】
【化56】

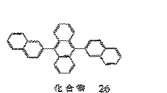
5.1



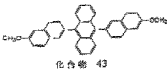
5.9



5.9



5.8



5.8

【0075】二層型E.L.素子において正孔輸送層から電子輸送層へ正孔を注入する場合、正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルが高い方が、正孔注入障壁が低くなり、その結果E.L.発光効率が高くなることから、より望ましい。イオン化ポテンシャルの好適な範囲は5.0 eV以上である。別の基準は、二層型E.L.素子の電子輸送材料のイオン化ポテンシャルと同程度の高さとすることである。

【0076】有機系E.L.素子の正孔輸送層を形成させる場合、本発明の正孔輸送材料をいくつかの方法によって付着することができる。好ましい方法は真空蒸着法である。これは、芳香族炭化水素は熱安定性が良く、昇華させて薄膜にすることができるからである。別法として、正孔輸送材料を適当な溶剤に溶かして塗延することにより薄膜にすることもできる。その他、インクジェット印刷法、感熱転写法、レーザー融着法、スパッタリング法、等の付着法も有用である。

【0077】二層型E.L.素子は、高い発光効率と低電圧動作を提供する基本構造である。素子性能を改良する別のE.L.素子構造体が提案されている。これらの別の素子構造体には、基本的二層構造の他に、(a)米国特許第4,356,429号に記載されている正孔注入層、

(b)米国特許第5,776,622号に記載されているアルカリ又はハロゲン化アルカリによるカソード改質、(c)読受人共通のRungらの米国特許出願第09/191,705号に記載されているアブズマ蒸着フルオロカーボンによるアノード改質、及び(d)米国特許第4,769,292号に記載されている正孔輸送層と電子輸送層との間に挟み込まれたドーパされた発光層、の

た。

a) アノードは、ガラス基板上に導電性インジウム錫酸化物(ITO)を被覆したものとした。その厚さは約1000Åとした。ITOガラスを市販のガラス板クリーナーで洗浄した。有機層の付着前に、市販のエッチャーにおいてITO基板に酸素プラズマ洗浄を施した。

b) ITO基板の上に、タンタルポットソースを用いた真空蒸着法により正孔輸送層を付着させた。層厚は約600Åとした。

c) 正孔輸送層の上に、タンタルポットソースを用いた真空蒸着法により発光層を付着させた。層厚は約350Åとした。

d) 発光層の上に、タンタルポットソースを用いた真空蒸着法により電子輸送層を付着させた。層厚は約350Åとした。

e) 電子輸送層の上にカソード層を付着させた。層厚は約2000Åとした。カソードの原子組成は約10部のマグネシウム及び1部の銀とした。

【0102】上記一連の蒸着工程は、個々の層の蒸着工程間で真空を破壊することのない連続工程により完了した。次いで、完成したEL素子を真空中から保護するためにドライグロブボックスの中でカバーガラスプレ

ートで封止した。当該EL素子の保存寿命を延ばすため、封止したパッケージには乾燥剤も入れておいた。

【0103】例17〜22のEL素子の結果を表2に示す。例17は、正孔輸送層としてアリールアミン(化合物3)を使用した比較例である。このEL素子で得られる発光出力及び発光効率は、正孔輸送層としてアリールアミンの代わりに化合物26の芳香族炭化水素を使用した例18のEL素子と比較して実質的に低くなった。その他の点では、どちらのEL素子も同一構造を有する。正孔輸送層として芳香族炭化水素を使用することにより、3.4%の効率上昇が実現された。例21は、正孔輸送層としてアリールアミン(化合物3)を使用した別の比較例である。このEL素子で得られる赤発光出力及び発光効率は、正孔輸送層としてアリールアミンの代わりに化合物26の芳香族炭化水素を使用した例22のEL素子と比較して実質的に低くなった。その他の点では、どちらのEL素子も同一構造を有する。正孔輸送層として芳香族炭化水素を使用することにより、8.0%の効率上昇が実現された。

【0104】

【表2】

例	正孔輸送層	ドーパされた発光層	電子輸送層	印加電圧(V)	輝度 (cd/m ²) @ 20mA/cm ²	効率 cd/A	発光色
例17	化合物3	Alq+1%PD9	Alq	6.9	2219	11.1	緑
例18	化合物26	Alq+1%PD9	Alq	6.5	2994	14.9	緑
例19	化合物21	Alq+1%PD9	Alq	8.3	3133	13.6	緑
例20	化合物43	Alq+1%PD9	Alq	8.5	2848	14.24	緑
例21	化合物3	Alq+1%PD13	Alq	7.9	439	2.26	赤
例22	化合物26	Alq+1%PD13	Alq	7.7	791	3.90	赤

【0105】本発明をその特定の好ましい具体的態様を特に参照しながら詳細に説明したが、本発明の精神及び範囲内の変更、バリエーションが可能であることを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】二層型有機系EL素子の横断面図である。

【図2】二層構造を変更したEL素子の横断面図である。

【図3】図1に示した二層構造を有する有機系EL素子のエネルギー準位の概略図である。

【符号の説明】

10…基板

20…アノード

30…正孔輸送層

40…電子輸送層

50…有機系EL媒体

60…カソード

100…基板

200…アノード

300…正孔輸送層

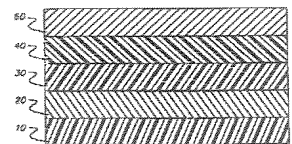
400…発光層

500…電子輸送層

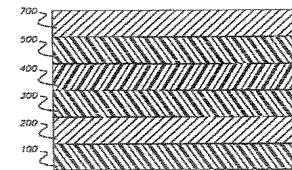
600…EL媒体

700…カソード

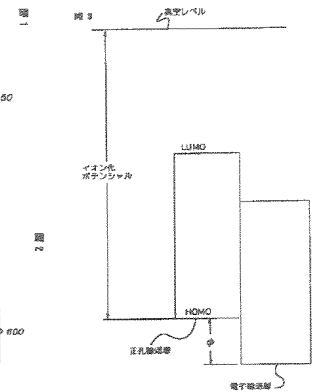
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ケビン ビー、クルベク
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14612、
ロチェスター、デュウェイ アベニュー
4698

LIGHT EMITTING ELEMENT

Publication number: JP2001223082
Publication date: 2001-08-17
Inventor: KITAZAWA DAISUKE; TOMINAGA TAKESHI; KOHAMA TORU
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- international: **G09F9/30; C09K11/06; H01L27/32; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; G09F9/30; C09K11/06; H01L27/28; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06; G09F9/30**
- European:
Application number: JP20000030373 20000208
Priority number(s): JP20000030373 20000208

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001223082

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a light emitting element which has high luminosity, high color purity, and high efficiency of an electric energy. **SOLUTION:** A light emission element in which a luminescence substance exists between a positive electrode and a negative electrode, and emits light by the electric energy, is characterized by inclusion of a compound shown in formula (1) at least. In the formula (1), A is a perinone derivative and B is a substitution group of which the isotropic rotation to A is restricted by a solid repulsion between A-B or between B-B. The n is one of natural numbers of 1-4.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

